

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

И.А.Казакова., Н.А.Медведева, Е.А.Демченко

*Центральная заводская лаборатория-Опытная научно-исследовательская станция ПО "Маяк",
456780, Озерск Челябинской обл., Ермолаева, 18
E-mail: rel@envc.chel-65.chel. su*

Поступила в редакцию 6 января 2001 г.

В настоящее время в технологии выделения стронция и цезия из высокоактивных растворов применяют многокомпонентный экстрагент следующего состава: хлорированный дикарболлид кобальта – 0,06-0,15 моль/л, поверхностно-активное вещество ОП-10 – 1-2 %, метанитробензотрифторид (Ф-3) – 97-99 %.

Для обеспечения аналитического контроля данной технологии разработаны методики количественного определения содержания вышеперечисленных соединений в органических растворах, водных растворах и воздухе рабочей зоны.

Казакова Ирина Африкантовна – инженер Центральной заводской лаборатории – Опытной научно-исследовательской станции ПО "Маяк".

Область научных интересов: газохроматографический анализ газов и органических веществ, анализ поверхностно-активных веществ.

Автор 4 публикаций.

Медведева Нина Андреевна – руководитель группы анализа газов и органических соединений Центральной заводской лаборатории – Опытной научно-исследовательской

станции ПО "Маяк".

Область научных интересов: аналитический контроль радиохимического производства, в частности газохроматографический анализ органических соединений.

Автор 3 публикаций.

Демченко Елена Александровна – инженер Центральной заводской лаборатории – Опытной научно-исследовательской станции ПО "Маяк", кандидат химических наук.

Область научных интересов: газохроматографический анализ органических веществ.

Автор 3 публикаций.

Одной из актуальных проблем, связанных с регенерацией отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), является разработка эффективных способов обращения с высокоактивными растворами (ВАО). Одним из путей решения этой задачи может стать реализованная на ПО "Маяк" в промышленном масштабе экстракционная технология фракционирования с использованием хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК), что по-

зволило с высокой эффективностью извлекать из сильноокислых ВАО радионуклиды цезия и стронция (в перспективе возможно извлечение трансплутониевых элементов).

Разработка комплексной технологии переработки ВАО включает в себя выбор оптимального состава экстракционной смеси, содержащей ХДК, полярный растворитель и неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) (рис. 1).

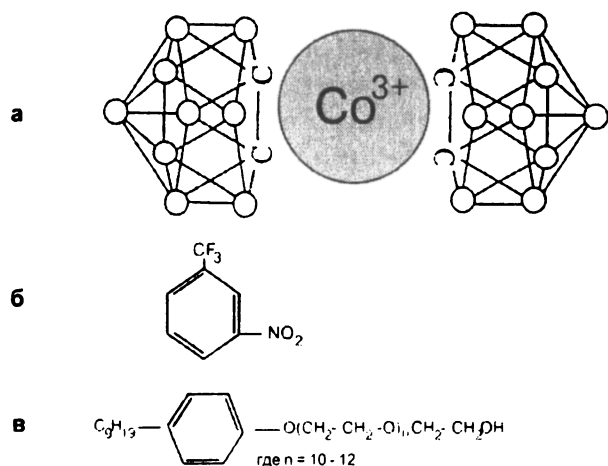


Рис.1. Компоненты экстракционной смеси: а - дикарболлид кобальта; б - метанитробензотрифторид; в - ОП-10 (НПАВ)

Для обеспечения аналитического контроля данной технологии разработаны методики количественного определения содержания компонентов в экстракционной смеси, водных растворах и воздухе рабочей зоны [1].

В ходе реализации технологического процесса необходимо осуществлять контроль за содержанием ХДК как в отработанном экстрагенте, так и во вновь приготовленном. Была опробована методика определения содержания ХДК, основанная на переводе его в кислую форму многократным контактированием с азотной кислотой и последующим титрованием раствора ХДК в ацетоне раствором едкого натра в присутствии индикатора бромфенолового синего. Определению ХДК не мешает наличие компонентов экстракционной смеси. Диапазон определяемых содержаний ХДК - от 0.01 до 1 моль/дм³.

Для контроля за содержанием ХДК в водных растворах использован традиционный метод разложения органических соединений - «метод мокрого сжигания» - в смеси азотной и серной кислот для перевода кобальта из органического соединения в неорганический катион Co(II). Для определения кобальта в водном растворе применили известную спектрофотометрическую методику образования окрашенного комплекса с нитрозо-Р-солью. Предел обнаружения ХДК в водных растворах составил 5 мг/дм³.

Для определения ХДК в воздухе рабочих помещений на уровне 0.5 ПДК (0.15 мг/м³) подобраны оптимальные условия отбора проб воздуха. Воздух с объемным расходом от 10 до 15 дм³/мин аспирировали через фильтр АФА-ХА, помещенный в патрон, в течение 30 мин. Фильтр с пробой переносили в стакан и проводили минерализацию. В полученном водном растворе определяли

содержание кобальта по методике с нитрозо-Р-солью.

Разработка комплексной технологии переработки ВАО включает вопрос, связанный с необходимостью поиска полярных растворителей ХДК, обладающих минимальными коррозионной активностью, токсичностью, растворимостью в водных растворах и максимальной радиационной устойчивостью. В качестве растворителей были опробованы нитробензол, о-хлорнитробензол и метанитробензотрифторид (Ф-3). Эти соединения с точки зрения анализа достаточно близки по свойствам, поэтому методики определения их содержания приведены на примере используемого в настоящее время Ф-3.

Разработана методика определения содержания Ф-3 в водных растворах, основанная на извлечении этого соединения из водного раствора в органический растворитель - четыреххлористый углерод (CCl₄) с последующим определением Ф-3 газохроматографическим методом. Полное извлечение Ф-3, содержащегося в количестве от 1 до 1000 мг/л, из водного раствора происходит при соотношении водной и органической фаз 5:1. Работа проводилась на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Подобраны оптимальные условия разделения пиков Ф-3 и CCl₄; наполнитель колонок - инертный носитель инертон или хроматон с 3-5% неподвижной жидкой фазы апиэона, ХЕ-60, SE-30 и OV-101 [2], длина колонки 1 м, расход газа-носителя гелия 60 см³/мин, температура термостата колонок 90°С, температура испарителя 200°С.

Разработана методика определения Ф-3 в газовой фазе, основанная на поглощении этого вещества в четыреххлористый углерод и последующем измерении концентрации Ф-3 газохроматографическим методом, как описано выше. При содержании Ф-3 в газовой фазе от 0.5 до 100 мг/м³ для определения его разовых концентраций исследуемый воздух барботировали со скоростью 0.5 дм³/мин в течение 30 мин через два последовательно соединенных поглотительных сосуда, заполненных 10 см³ CCl₄ каждый.

НПАВ вводят в состав экстракционной смеси как гидрофобный комплекс, обладающий синергетическим воздействием и повышающий коэффициент распределения, что обеспечивает возможность применения менее концентрированного реагента для извлечения щелочных и щелочно-земельных элементов.

Для технологических целей вместо простых ПЭГ (полиэтиленгликолей), которые постепенно вымываются из органической фазы, выгоднее

использовать производные, содержащие добавочный алкил или арил-радикал. Поэтому в технологии в первоначальном варианте применяли Словафол-909 (нонилфенилполиэтиленгликоль), соединение типа $C_9H_{19}-(C_6H_4)_nO(CH_2-CH_2O)_mH$ (где $n=9$), относящееся к классу неионогенных поверхностно-активных веществ. В настоящее время в технологии применяется НПАВ ОП-10 - соединение такого же строения, как Словафол-909 (рис. 1.в).

Определение неионогенных ПАВ сопряжено с большими трудностями, чем определение ионогенных ПАВ, так как их молекулы не содержат характерных функциональных групп, кроме того, они неоднородны по молекулярной массе.

В литературе описаны фотометрические, хроматографические методики анализа НПАВ, с этой же целью используют высокоэффективную жидкостную хроматографию, ИК-спектрометрию [3-14]. Из перечисленных методов определения НПАВ в органических и водных растворах в наших условиях наиболее приемлемы и доступны фотометрический и хроматографические методы. Но для анализа экстрагента фотометрический метод без отделения ХДК непригоден, так как определению окрашенных комплексов НПАВ, образующихся в ходе анализа, мешает окраска ХДК.

Первоначально был использован метод восходящей хроматографии на пластинках в тонком слое адсорбента для определения содержания

Словафола-909, ОП-10 в экстрагенте и в водных растворах. При этом, в основном, соблюдались стандартные условия Шталя [15, 16]. В качестве адсорбента использовали окись алюминия «для хроматографии» I и II степени активности по Брокману, а также силикагель в незакрепленном слое и фиксированный гипсом; проявление проводили реактивом Драгендорфа. Хроматограммы, полученные при использовании различных сорбентов, представлены на рис.2. На хроматограмме видно, что пятно ХДК остается на старте.

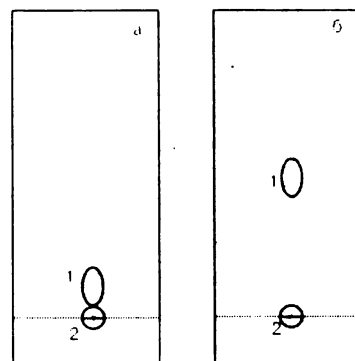


Рис.2. Хроматограмма Словафола-909 (ОП-10) на различных сорбентах: а – силикагель с 5 % гипса; б – окись алюминия; 1 – Словафол-909 (ОП-10); 2 – ХДК

Для оценки положения пятна Словафола-909 (ОП-10) на хроматограмме были определены значения величины коэффициента разделения (R_f) (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость величины R_f от типа сорбента

Сорбент	Силикагель	Окись алюминия I степени активности	Окись алюминия II степени активности
R_f	-	0,41	0,37

Из полученных данных следует, что наилучшее разделение анализируемой смеси наблюдается при использовании в качестве сорбента окиси алюминия I степени активности.

Для выбора элюента были опробованы смеси хлороформа, в котором Словафол-909 (ОП-10) очень хорошо растворим, с более полярными растворителями. Получены хроматограммы стандартных растворов Словафола-909 (ОП-10) и определены значения R_f НПАВ (табл.2).

Из результатов, приведенных в табл.2, следует, что элюент состава хлороформ – этанол обеспечивает достаточно высокие значения R_f , но при использовании смеси хлороформ – этанол (90:10 и 92:8) пятна получают расплывчатые, с длинными «хвостами» в связи с неполным разделением олигомеров Словафола-909 (ОП-10), содержа-

щихся в продажном реагенте и имеющих большее или меньшее число оксиэтильных групп.

Таблица 2

Зависимость величины R_f от состава элюента

Элюент	R_f
Хлороформ	-
Хлороформ – ацетон (100:2,5)	0,1
Хлороформ – этанол (100:2,5)	0,41
Хлороформ – этанол (92:8)	0,60
Хлороформ – этанол (90:10)	0,72

При составе растворителя хлороформ – этанол (100:2,5) пятна НПАВ получают более четкими и пригодны для количественного определения. Поэтому в дальнейшей работе использовали элюент указанного состава. Данная методика позво-

ляет определять от 0.1 до 1 г/дм³ Словафола-909 (ОП-10) в анализируемом растворе. Границы относительной погрешности результата анализа при доверительной вероятности 0.95 и двух параллельных определениях составили $\pm 40\%$.

Определение Словафола-909 (ОП-10) в водных азотнокислых растворах сводится к полному извлечению его в хлороформ путем экстракции с последующим анализом органической фазы методом хроматографии в тонком слое. Экспериментальным путем при использовании стандартных водных растворов Словафола-909 (ОП-10) установлено, что коэффициент распределения между водой и хлороформом составляет 11. На основании закона распределения [8] рассчитано и проверено, что при двух экстракциях при соотношении органической и водной фаз 1:1 степень извлечения составляет 0.99. Методика позволяет определять Словафол-909 (ОП-10) в водных растворах при содержании его от 10 мг/дм³ и выше при объеме пробы 10 см³.

Далее для определения содержания НПАВ в экстракционной смеси проверена возможность использования фотометрической методики, основанной на образовании тройного комплекса анион бромтимолового синего (БТС) – НПАВ – катион калия [17]. Проверку проводили на имитационных растворах следующего состава: раствор ХДК с молярной концентрацией 0.3 моль/л в растворе Ф-3 с объемной долей 97 % и ОП-10 с объемной долей 3%. опыты показали, что в присутствии ХДК

образование ассоциата К - БТС - ОП-10 не происходит, органический слой остается неокрашенным. Вероятно, ОП-10 образует с ХДК достаточно прочный комплекс, не обладающий способностью сольватировать ионную пару К - БТС. Таким образом, для анализа применяемой экстракционной смеси необходимо предварительное удаление ХДК из органического раствора.

При анализе НПАВ методом тонкослойной хроматографии при использовании в качестве сорбента окиси алюминия оранжевое пятно ХДК остается на старте. Поэтому для выделения ХДК из анализируемого органического раствора был использован метод адсорбционной колоночной хроматографии. В результате эксперимента установлено, что 1 см³ окиси алюминия удерживает 0.001 ммоль ХДК. Выбраны оптимальные условия для получения тройного комплекса К - ОП-10 - БТС и его фотоколориметрического определения в растворе после элюирования с хроматографической колонки смесью хлороформ-этанол (100:2.5). Максимум светопоглощения комплекса наблюдается при длине волны $\lambda = 415$ нм (рис. 3).

Присутствие Ф-3 в органическом растворе после элюирования мешает определению ассоциата К - ОП-10 - БТС из-за имеющихся или появляющихся в технологическом процессе окрашенных примесей. Это требует подбора полностью идентичного раствора сравнения, что не всегда возможно.

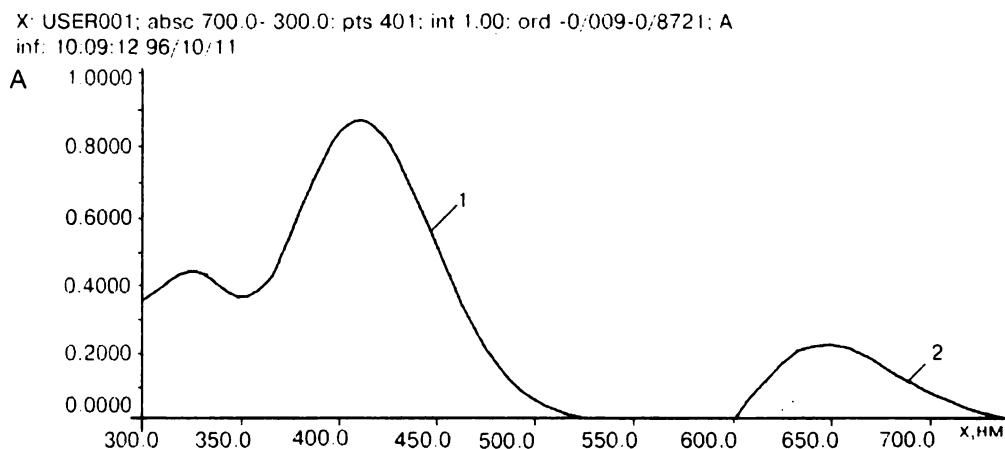


Рис.3. Спектры поглощения тройных комплексов: 1 – К - ОП-10 - БТС; 2 – Fe - ОП-10 – ХАЗ

В связи с этим разработана методика, основанная на образовании окрашенного комплекса при последовательном добавлении к ацетатно-аммиачному буферу водно-ацетонового раствора хромазуrola S(ХАЗ), раствора соли железа Fe(III)

и водного раствора НПАВ [18, 19] (рис. 3) с предварительным отделением НПАВ (ОП-10) от компонентов экстракционной смеси и переводом его из органического раствора в водный. Для выделения ХДК из анализируемого органическо-

го раствора использован метод адсорбционной колоночной хроматографии, описанный в предыдущей методике определения НПАВ с БТС. ОП-10 смывали с колонки вместе с органическим разбавителем элюентом хлороформ – этанол (100:2,5). Элюат упаривали и НПАВ количественно смывали со стаканчика дистиллированной водой. Водный раствор фильтровали через воронку ВФ, предварительно смоченную водой, что позволило полностью отделить мик-

роколичества Ф-3, присутствующего в водном растворе. Фотометрирование проводили при длине волны 660 нм.

Выводы

1. Для обеспечения аналитического контроля в технологии выделения стронция и цезия из высокоактивных растворов разработаны методики количественного определения содержания компонентов экстракционной смеси. Краткие характеристики методик представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики методик количественного определения

Определяемый компонент	ХДК			Ф-3		ОП-10	
Область применения	Экстракционная смесь	Водные растворы	Воздух рабочей зоны	Водные растворы	Воздух рабочей зоны	Экстракционная смесь	Водные растворы
Метод анализа	Алкалиметрическое титрование	Фотометрический с нитрозо-Р-солью		Газо-жидкостная хроматография с ДИП		Фотометрический с ХАЗ	
Диапазон определяемых содержаний	От 0,06 до 0,15 моль/л	Предел обнаружения 5 мг/дм ³	Предел обнаружения 0,15 мг/м ³	От 1 до 1000 мг/дм ³	От 0,5 до 100 мг/м ³	От 0,05 до 6 %	От 0,5 мг/л и выше
Границы относительной погрешности при R=0,95 и двух параллельных определениях	± 7 %	± 10 %	± 25 %	± 17 %	± 21 %	± 20 %	± 20 %

2. Разработаны методики определения содержания неионогенных поверхностно-активных веществ (Словафол-909, ОП-10) в экстракционной смеси методом хроматографии в тонком слое

и фотометрическим методом с бромтимоловым синим, с хромазулом S. Краткие характеристики методик представлены в табл. 3. 4.

Таблица 4

Характеристики методик определения содержания НПАВ (Словафол-909, ОП-10)

Область применения	Экстракционная смесь	Водные растворы	Экстракционная смесь
Метод анализа	Т С Х		Фотометрический с БТС
Диапазон определяемых содержаний	От 1 до 6 %	От 10 мг/дм ³ и выше	От 1 до 6 %
Границы относительной погрешности при R=0,95 и двух параллельных определениях	± 40 %	± 40 %	± 13 %

ЛИТЕРАТУРА

1. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974. 264 с.
2. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. 439 с.
3. Дедков Ю.М., Субботина Е.И. Методы определе-

- ния поверхностно-активных веществ в сточных водах // Заводская лаборатория. 1977. №12. С.1428-1432.
4. Унифицированные методы анализа вод. СЭВ. М.: Химия, 1972. 345 с.

5. Heatly M.G. // Water Sanit. Eng. 1952. V 3. P.46-52 (цит. Зав.лаб. 1977. №12. С.1430).
6. Burger K. //Z.Anal Chem 1963. Bd.196. S.251-252 (цит. Зав.лаб. 1977. №12. С.1430).
7. А.с. 661308 СССР. Способ количественного определения оксиэтилированных ПАВ/ В.Л.Пархомовский, Н.Л.Дубровская. Оpubл. 05.05 1979. Бюл. № 17.
8. Черкасский А.А., Юдина Н.М. Определение НП АВ в сточных водах методом хроматографии в тонком слое // Заводская лаборатория. 1974. №40. С.642-644.
9. Konig H. // Z. Anal Chem. 1970. Bd. 251. S.167-171 (цит. Зав.лаб. 1977. № 12. С. 1430).
10. Сафиуллина Л.А., Асанбаева Д.Н., Истаниев А.А. Применение метода ТСХ для анализа НП АВ и определения их следовых количеств в сточных водах и нефти // Теория и практика применения новых методов увеличения нефтеотдачи. Уфа:Башк.гос. НИИ,1978. Вып. 53.
11. Drewry J. // Analyst. 1963. V.88. P. 225-227 (цит. Зав.лаб. 1977. № 12. С. 1430).
12. Kaduji J.J., Stead Y.B. // Analyst. 1976. 101. P.728 (цит. Anal Chem. 1981. V.53, № 5. P.175).
13. Slenado R.A., Samieson R.A. // Anal Chem. 1981. V.53. № 5. P.175-180.
14. Анализ алкилфенолов методом газожидкостной хроматографии / П.Р.Немчикова, А.Н.Рудь. и др.// Нефтепереработка и нефтехимия. 1979. № 3. С.46.
15. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1964. 176 с.
16. Хроматография в тонких слоях /Под ред. Э.Шталя. М.: Мир, 1965. 508 с.
17. Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю., Алексюк М.П. Экстракционно-фотометрическое определение циклического и ациклического строения // Химия и технология воды. 1983. Т. 5, № 3. С. 224-225.
18. Немодрук А.А., Аревадзе Н.Г. Супаташвили Г.Д. Взаимодействие алюминия с хромазулолом S в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ // ЖАХ. 1980. Т. 35, № 8. С.1511-1519.
19. А.с. 1310703 СССР. Способ определения неионогенных поверхностно-активных веществ / Л.С.Щербик, О.А.Рыбина, М.Ф.Власова, Л.О.Целовальникова // Оpubл.15.05.1987. Бюл.№ 3.

* * * * *